9729

Über

Synthesen des Cumaranons

und

einiger Homologen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Fritz Bartsch

aus Reichenbach in Schlesien.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

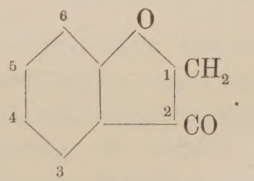
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0178

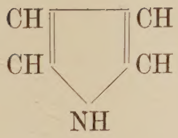
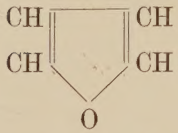
Einleitung.

Das Cumaranon oder Ketocumaran leitet sich ab von dem Cumaron $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup O \diagdown CH \\ \underline{\qquad\quad} CH\end{array}$ und ist aufzufassen als ein Derivat des Hydrocumarons, dessen bei 2 stehende CH_2-Gruppe durch CO vertreten ist. Es besitzt demnach die Formel:

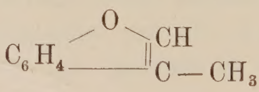


Zu seiner Gewinnung gaben die Darstellungsmethoden des Cumarons, sowie die der Indigogruppe Veranlassung, da auch bei seiner Entstehung wie bei diesen ein Ringschluss nötig war.

Das Cumaranon ist erst seit kurzer Zeit bekannt, während das Cumaron schon seit einer Reihe von Jahren auf verschiedene Arten dargestellt worden ist. Dem Cumaron $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup O \diagdown CH \\ \underline{\qquad\quad}\| CH\end{array}$ entspricht in der Indigogruppe das Indol $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH \diagdown CH \\ \underline{\qquad\quad}\| CH\end{array}$, welches zu ihm in derselben

Beziehung steht, wie das Pyrrol  zum Furfuran  . Deshalb sind auch mehrere Entstehungsweisen der beiden vollkommen analog. So stellte Komppa[1] das Cumaron durch Erwärmen von Chloroxystyrol $C_6H_4{<}^{OH}_{CH=CHCl}$ mit Ätznatron dar, wobei die Schliessung des Ringes unter Salzsäureabspaltung vor sich ging. Analog findet die Ringschliessung beim Behandeln des Chloramidostyrols $C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH=CHCl}$ mit Natriumalkoholat unter Bildung von Indol $C_6H_4<^{NH}_{CH}>CH$ statt.

R. Stoermer[2] und seine Schüler stellten Cumarone auf folgende Weisen her. Dieselben gewannen durch Einwirkung von Chloraceton auf Phenolnatrium Phenacetol $C_6H_5OCH_2COCH_3$, welches sie sodann durch Behandeln mit Schwefelsäure in 2-Methylcumaron

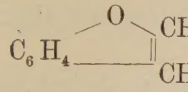


überführten. Durch Erhitzen von Chloracetal mit Phenolnatrium im zugeschmolzenen Rohr auf 160° C. wurde Phenoxylacetal $C_6H_5-O-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$ erhalten, bei dem dann durch Kochen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure Verseifung unter Bildung des Hydrates des Phenoxylacetaldehyds $C_6H_5-OCH_2-CH(OH)_2$ eintrat. Dieses Hydrat giebt beim Erhitzen im luftverdünnten

[1] Ber. XXVI, 2968.

[2] Ber. XXVIII, 1254; XXX, 1700.

Raum durch Wasserverlust den Phenoxylacetaldehyd $C_6H_5-O-CH_2-CHO$, der dann ebenso wie das zugehörige Hydrat und Acetal beim Behandeln mit einer Lösung von Chlorzink in Eisessig in das Cumaron



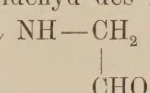
übergeht.

In ähnlicher Art wie die hier angegebenen Cumaronsynthesen verlaufen einige Bildungsweisen des Indols. So gewannen Nencki und Berlinerblau[1] durch Einwirkung von Anilin auf Chloraceton Indol. Sie erwärmten das Gemisch einige Zeit, destillierten das sich bildende Wasser ab, erhitzten den Rückstand während einiger Stunden bei einer Temperatur von 210° — 230° C. und trieben das dadurch entstandene Methylindol mit Wasserdämpfen über.

Mauthner und Suida[2] erhielten Indol durch Glühen von 5 Teilen des Calciumsalzes des Phenylglycins, der Anilidoessigsäure,

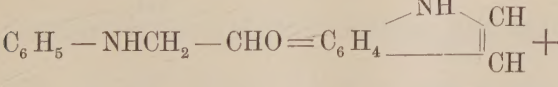
$$(C_6H_5-NH-CH_2-COO)_2Ca$$

mit 2 Teilen Calciumformiat, wobei sich wahrscheinlich zunächst der Aldehyd des Phenylglycins, der Anilidoacetaldehyd



bildete, der beim weiteren Glühen alsdann durch Wasserabspaltung in Indol überging, genau so wie der vorhin beschriebene Phenoxylacetaldehyd Cumaron lieferte. Die Reaktion verlief nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5-NH-CH_2-COOH+HCOOH=$$
$$C_6H_5.NH-CH_2-CHO+CO_2+H_2O,$$



[1] Ber. XX, Ref. 753.

[2] Monatsh. 10, 253.

Durch Erwärmen von Anilin mit Monochloraldehyd erhielt Berlinerblau[1] ebenfalls Indol. Das erwärmte Gemisch wurde von dem gebildeten Wasser befreit, der Rückstand einige Stunden auf 210° — 230° C. erhitzt und das entstandene Indol alsdann mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Bei dieser Bildungsweise entstand ein Zwischenprodukt, welches sich nach den Untersuchungen von Berlinerblau und Polikiev[2] als Monochloräthylidenanilid $C_6H_5-N=CH-CH_2Cl$ ergab. Dieses ging dann beim Erhitzen in Indol über. Statt Monochloraldehyd konnte auch Dichloräther genommen werden, da dieser mit Wasser in Monochloraldehyd überging.

In demselben Verhältnis wie Cumaron zu Indol stehen Cumarin $C_6H_4<^{O-CO}_{CH=CH}$ und Carbostyril

$$C_6H_4<^{NH-CO}_{CH=CH}.$$

Das Cumarin stellte Ebert[3] aus o-Cumarsäure, das ist o-Oxyzimmtsäure $C_6H_4<^{OH}_{CH=CH}{}^{COOH}$ durch Behandeln mit Bromwasserstoff dar, und analog entsteht das Carbostyril aus der o-Amidozimmtsäure $C_6H_4<^{NH_2}_{CH=CH}{}^{COOH}$ beim Erhitzen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung.

Wie die o-Amidozimmtsäure, so giebt auch die o-Amidobenzoylameisensäure $C_6H_4<^{NH_2}_{CO-COOH}$ ein

[1] Monatsh. 8, 181.
[2] Monatsh. 8, 190.
[3] Ann. 226, 351.

inneres Anhydrid und zwar kann der Ringschluss auf zweifache Weise dabei vor sich gehen, je nachdem sich ein Lactam oder ein Lactim bildet. Entsteht das Lactam der Amidobenzoylameisensäure, so erhält man das Pseudoisatin $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CO$, im anderen Falle das eigentliche Isatin $C_6H_4<\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}>C(OH)$.

Die o-Amidobenzoylameisensäure, Isatinsäure genannt, wird gewonnen durch Reduktion von o-Nitrobenzoylameisensäure $C_6H_4\begin{matrix}/NO_2\\-CO-COOH\end{matrix}$ mittelst Eisenvitriol und Natronlauge und geht beim Erwärmen unter Wasserabspaltung in das Isatin über. Das Pseudoisatin $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CO$ ist nicht in freiem Zustande, sondern nur als Methylverbindung bekannt. Die ihm entsprechende O-Verbindung müsste die Formel $C_6H_4\begin{matrix}/O\backslash CO\\\|\\CO\end{matrix}$ haben und aus o-Oxybenzoylameisensäure durch Wasserentziehung darstellbar sein; sie ist aber bis jetzt noch nicht gewonnen worden.

Auch die o-Amidophenylessigsäure und die o-Oxyphenylessigsäure geben entsprechende innere Anhydride, und zwar bilden sich dabei das Lactam der o-Amidophenylessigsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2\,COOH\end{matrix},$$

nämlich das Oxindol $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}>CO$ und aus der o-Oxyphenylessigsäure deren Lacton $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}>CO$.

Das erstere haben Baeyer und Suida[1] durch

[1] Ber. XI, 585.

Reduktion von Acetyl-o-Amidomandelsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH(COCH_3) \\ CHOH-COOH \end{matrix}$$

mit Jodwasserstoff erhalten und dabei angenommen, dass sich intermediär o-Amidophenylessigsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

bilde, die durch freiwillige Wasserabspaltung in das Oxindol übergehe. Dafür spricht auch die Gewinnung desselben bei der Reduktion von o-Nitrophenylessigsäure.

Das Lacton der o-Oxyphenylessigsäure ist von Baeyer und Fritsch[1] dargestellt worden. Es steht auch in gewisser Beziehung zum Cumaranon

$$C_6H_4 \begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix},$$

denn fasst man das Cumaranon als β-Ketocumaran auf, so ist das Lacton der o-Oxyphenylessigsäure eigentlich das α-Ketocumaran. Leider haben Baeyer und Fritsch wenig über das Verhalten des Lactons angegeben, es wäre sonst sehr interessant, zu vergleichen, ob sich die Ketongruppe in der α-Stellung anders als in β-Stellung verhält. Die Bildung des Lactons geschah auf folgende Weise:

Isatin $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} > C(OH)$ wurde in Natronlauge gelöst, durch salpetrigsaures Natron diazotiert und alsdann das Gemisch in Schwefelsäure gegossen. Dadurch erhielt man o-Diazophenylglyoxylsäure, welche nun durch Erwärmen auf 60 ° C. in o-Oxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO-COOH \end{matrix}$ übergeführt wurde. Durch Reduktion mittelst Natriumamalgam ging letztere in o-Oxymandelsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CHOH-COOH \end{matrix}$$

[1] Ber. XVII, 974.

und durch weitere Reduktion durch Jodwasserstoff in o-Oxyphenylessigsäure $C_6H_4<^{OH}_{CH_2-COOH}$ über. Destilliert man diese nun, so findet unter Wasserabspaltung die Ringbildung statt, und es geht bei 236 ° C. das gebildete Lacton $C_6H_4<^{O}_{CH_2}>CO$ über.

Wie schon oben erwähnt worden ist, steht diesem Lacton $C_6H_4<^{O}_{CH_2}>CO$ das Cumaranon $C_6H_4<^{O}_{CO}>CH_2$ sehr nahe, mithin muss auch dem Oxindol $C_6H_4<^{NH}_{CH_2}>CO$ ein Körper von der Formel $C_6H_4<^{NH}_{CO}>CH_2$ entsprechen. Dieser Körper ist die Pseudoform des Indoxyls $C_6H_4<^{NH}_{C(OH)}>CH$, in welche letzteres sich bei vielen Reaktionen umlagert, und welche bewirkt, dass das Indoxyl viele analoge Eigenschaften wie das Cumaranon hat. Sowohl das Indoxyl als auch das Cumaranon reagieren mit Aldehyden, wie noch später gezeigt werden wird; beide oxydieren sich sehr leicht, dabei giebt das Indoxyl das Indigoblau $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C=C<^{NH}_{CO}>C_6H_4$; das Cumaranon zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Kochen mit alkalischen, oxydierenden Flüssigkeiten, z. B. mit Fehling'scher Lösung unter Rotfärbung, wobei nach den Angaben von Friedländer und Neudörfer[1] wahrscheinlich ein roter Indigo von der Formel: $C_6H_4<^{O}_{CO}>C=C<^{O}_{CO}>C_6H_4$ entsteht.

Es lag deshalb nahe, die Darstellungsmethoden des Indoxyls analog zur Herstellung des Cumaranons zu verwenden. Heumann[1] wollte durch Schmelzen von Phenylglykokoll $C_6H_5NH-CH_2-COOH$

[1] Ber. XXX, 1082.

mit Ätzkali Pseudoindoxyl herstellen; er erhielt aber, da sich das entstandene Pseudoindoxyl in der alkalischen Lösung sofort oxydierte, das vorhin erwähnte Indigoblau, den Indigo. Blank[2] behandelte Brommalonsäureester mit Anilin und erhielt dadurch Anilidomalonsäureester $C_6H_5NH-CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$, der durch Erhitzen auf 200° C. unter Alkoholabspaltung in Indoxylsäureester $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\C(OH)\end{matrix}>C-COOC_2H_5$ überging, aus welchem durch Kochen mit Wasser Indoxyl erhalten wurde.

Analog diesen beiden Darstellungsmethoden des Indoxyls gelang es R. Stoermer[3] das schon vorher von Friedländer und Neudörfer[4] nach einem anderen, später noch zu beschreibenden Verfahren gewonnene Cumaranon $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>CH_2$ herzustellen. Er ging dabei zunächst von der Phenoxylessigsäure

$$C_6H_5O-CH_2-COOH$$

aus, aus welcher durch wasserentziehende Mittel, wie später noch gezeigt werden wird, Cumaranon erhalten wurde. Nach dem Blank'schen Verfahren stellten R. Stoermer und V. Faber durch Behandeln von Phenolnatrium mit Chlormalonsäureester Phenoxylmalonsäureester $C_6H_5-O-CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$ dar, bei der weiteren Verarbeitung desselben wurden aber nur ganz geringe Mengen Cumaranon erhalten.

---

[1] Ber. XXIII, 3043.
[2] Ber. XXXII, 1814.
[3] Ber. XXX, 1712.
[4] Ber. XXX, 1077.

Friedländer und Neudörfer haben das Cumaranon auf folgende Weise hergestellt: o-Oxyacetophenon $C_6H_4{<}^{OH}_{CO-CH_3}$, dargestellt aus o-Methoxybenzoylessigsäureester $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{COCH_2\,COOC_2H_5}$ durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure und Verseifung des entstandenen Methoxyacetophenons mit Salzsäure, wurde in der Seitenkette bromiert. Die Bromierung erfolgte durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung auf die Acetverbindung des Oxyketons. Das so erhaltene Acetyloxyacetophenonbromid $C_6H_4{<}^{O\,CO\,CH_3}_{CO\,CH_2\,Br}$ wurde nun durch Kochen mit Kreide und Wasser in Ketocumaron übergeführt, wobei das Bromatom eliminiert und die Acetylgruppe verseift wurde. Dabei bildete sich die gewünschte Verbindung $C_6H_4{<}^{O}_{CO}{>}CH_2$, das Ketocumaran oder Cumaranon. Die Ausbeute war sehr gering.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer kondensierte ich nun Phenoxylessigsäure, dargestellt nach dem von Heintz[1] angegebenen Verfahren, mittels Phosphorsäureanhydrid. Die Ausbeute war zwar auch sehr gering, jedoch gelang es mir, durch öfteres Wiederholen des Versuches eine genügende Menge Cumaranon herzustellen. Dieses Cumaranon war vollständig identisch mit dem von Friedländer hergestellten Ketocumaran, was aus seinem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, auch aus der Analyse und dem Schmelzpunkt hervorging. Als Keton gab es mit Hydroxylamin und Semicarbazid gut krystallisierende Verbindungen, nämlich Oxim und Semicarbazon. Das Cumaranon hat die Eigenschaft, wegen der in ihm enthaltenen CH_2-Gruppe sich mit Aldehyden zu kondensieren und Kondensationsprodukte zu liefern, die vollkommen den sogenannten Indogeniden, den Ver-

[1] Heintz, Jahresberichte 1859, S. 364.

bindungen aus Pseudoindoxyl und Aldehyden, entsprechen. So bildet sich z. B. aus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CH_2 + OHC - C_6H_5$$

(Pseudoindoxyl) (Benzaldehyd)

$$= C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C = HC - C_6H_5$$

(Indogenid)

analog aus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>CH_2 + OHC - C_6H_5$$

(Cumaranon) (Benzaldehyd)

$$= C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C = HC - C_6H_5.$$

(Benzalcumaranon).

Dieses Benzalcumaranon ist auch schon von Friedländer und Neudörfer[1] hergestellt worden, nur haben es dieselben als Flavon $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}C-C_6H_5\\CH\end{matrix}$ aufgefasst. Sie behandelten das Ketocumaran mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Salzsäure genau so, wie ich es im folgenden Teil dieser Arbeit auch ausgeführt habe. Sie nahmen aber an, dass sich dabei der Cumaranonring öffnete und sich darauf durch Eintritt der CH-Gruppe des Aldehyds in den Ring der Flavonring bildete.

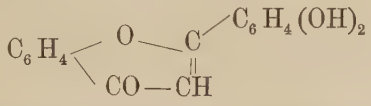
Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH_2\\CO\end{matrix} + HOC - C_6H_5$$

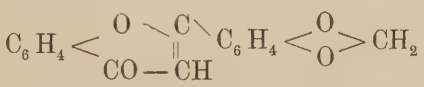
$$= C_6H_4<\begin{matrix}O\\C-C_6H_5\\CO\quad CH\end{matrix} + H_2O.$$

[1] Ber. XXX, 1079.

Ebenso nahmen sie an, dass sich bei der Kondensierung von Cumaranon mit Protokatechualdehyd, auch ein Flavonabkömmling, das Dioxyflavon

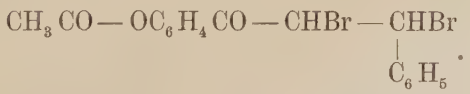


bilde. Auch Piperonal sollte mit Cumaranon ein Flavonderivat, das Methylendioxyflavon

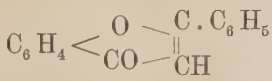


geben.

v. Kostanecki und Feuerstein[1] haben nun aber das eigentliche Flavon dargestellt. Sie gingen dabei aus von dem von ihnen selbst dargestellten 2-Oxybenzalacetophenon $C_6H_4<^{OH}_{CO\,CH=CH-C_6H_5}$. Dieses führten sie zunächst in das 2-Acetoxybenzalacetophenon durch Essigsäureanhydrid und essigsauren Natron über und bromierten es darauf zu 2-Acetoxybenzalacetophenondibromid



Aus diesem entstand nun durch Behandeln mit Alkalien und Wasser ein Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_2$, welcher entweder Benzalcumaranon oder Flavon



sein konnte. Aus seinem Verhalten ging hervor, dass es nur Flavon sein konnte, da er grosse Ähnlichkeit mit dem Xanthon $C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_4$ hatte. Dies so dargestellte Flavon schmilzt bei 97 ° C. und bildet weisse Nadeln.

[1] Ber. XXXII, 315; XXXI, 1759.

In Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe; die Lösung zeigt schwach bläuliche Fluorescenz. Durch Alkalien wird es gespalten, wobei es teils Acetophenon, teils Oxyacetophenon gab. Das von Friedländer als Flavon bezeichnete Benzalcumaranon ist dagegen ein gelblich weisser Körper, der bei 108 ° C. schmilzt und sich in Schwefelsäure orangegelb auflöst. Durch Alkalien wird er nur sehr schwer zersetzt, wobei kein Acetophenon entsteht.

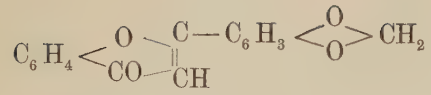
Ebenso haben Feuerstein und v. Kostanecki nachgewiesen, dass das von Friedländer und Neudörfer durch Kondensation von Piperonal mit Cumaranon gewonnene Produkt nicht Methylendioxyflavon, sondern Piperonalcumaranon war. Sie behandelten Piperonal und o-Oxyacetophenon mit Natronlauge und erhielten dadurch 2-Oxypiperonalacetophenon

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO-CH=CH-C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\end{matrix}.$$

Nachdem sie hierin die OH-Gruppe durch Acetylieren mit Hülfe von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron geschützt hatten, lösten sie die entstandene Acetylverbindung in Schwefelkohlenstoff auf und behandelten sie mit Brom. Hierdurch entstand das Dibromid:

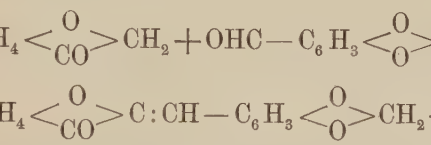
$$C_6H_4\begin{matrix}O-CO-CH_3\\-CO-CHBr-CHBr-C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\end{matrix}.$$

Dieses wurde nun durch Versetzen mit Kalilauge in Piperonalcumaranon $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C=CH-C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2$ übergeführt. Dieser Körper war vollständig identisch mit der von Friedländer erhaltenen, aber fälschlich als Methylendioxyflavon bezeichneten Verbindung. Die intensiv gelbe Farbe der Krystalle, der Schmelzpunkt 192 ° C. und die eosinrote Lösung in Schwefelsäure stimmte bei beiden Körpern überein. Dass der vorliegende Körper nicht das isomere Flavonderivat, das Methylendioxyflavon



ist, dagegen sprechen folgende Thatsachen:

1) Seine Entstehung aus Cumaranon und Piperonal nach der Gleichung:



2) Die intensiv gelbe Farbe der Krystalle (die neutralen Äther der Oxyflavone sind alle weiss).

3) Die eosinrote Lösungsfarbe in der konzentrierten Schwefelsäure (alle bisher bekannten Oxyflavone geben rein gelbe Lösung mit oder ohne Fluorescenz).

4) Das Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat. Das Piperonalcumaranon wird nämlich durch dieses Reagens nicht in alkalilösliche Produkte, wie die Flavone, übergeführt.

Kondensiert man Cumaranon statt mit Benzaldehyd mit Oxybenzaldehyden, so erhält man Oxybenzalcumaranone, von denen ich einige hergestellt habe. Im Laufe der Arbeit stellte ich darauf aus den drei isomeren Methylphenoxylessigsäuren, den Kresoxylessigsäuren, die drei isomeren Methylcumaranone dar durch Behandeln der Säuren mit Phosphorsäureanhydrid. Diese Methylcumaranone geben natürlich wieder Oxime, Semicarbazone und Benzalverbindungen.

Da die Darstellungsweise des Cumaranons aus Phenoxylessigsäure durch Behandeln mit Phosphorpentoxyd eine verhältnismässig kleine Ausbeute gab, versuchte ich eine andere Gewinnung des Cumaranons.

Rössing[1] hat durch Behandeln von o-Aldehydophenoxyessigsäure, die er durch Erhitzen von Salicyl-

[1] Ber. XVII, 3000.

aldehyd und Monochloressigsäure mit Ätznatron erhalten hatte, mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron Cumaron $C_6H_4\begin{matrix}\diagup O \diagdown CH\\ \underline{\qquad\qquad}\| CH\end{matrix}$ hergestellt. Er versuchte auch damals, aus der Salicyloxyessigsäure $C_6H_4{<}\begin{matrix}O-CH_2-COOH\\ COOH\end{matrix}$, dargestellt durch Oxydation der o-Aldehydophenoxyessigsäure, auf dieselbe Art einen Ringschluss zu erreichen; jedoch misslang dies.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer versuchte ich nun auf andere Weise, aus der Salicylessigsäure diese Carbonsäure zu erhalten. Ich schlug hierbei dasselbe Verfahren ein, welches z. B. Dikmann[1] bei der Herstellung der β-Ketopentamethylencarbonsäure und β-Ketohexamethylencarbonsäure anwandte.

Analog haben Vorländer und Schilling[2] durch Behandeln des Phenylglycin-o-Carbonsäureester mit Natrium einen Ringschluss erzielt durch Bildung von Indoxylsäureester nach der Gleichung:

$$2C_6H_4{<}\begin{matrix}NH-CH_2-COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix} + Na_2$$

$$= 2C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \diagdown\\ \diagdown C(OH) \diagup\!\!\diagup\end{matrix} C-COOC_2H_5 + 2C_2H_5.ONa + H_2.$$

Entsprechend dieser Synthese musste auch der neutrale Salicyloxyessigsäureester durch Behandeln mit Natrium unter Ringschluss den Cumaranoncarbonsäureester geben, aus dem dann leicht durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Cumaranon gewonnen werden konnte:

$$2C_6H_4{<}\begin{matrix}O-CH_2-COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix} + Na_2$$

$$= 2C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\ CO\end{matrix}{>}CH-COOC_2H_5 + 2C_2H_5ONa + H_2$$

[1] Ber. XXVII, 103.

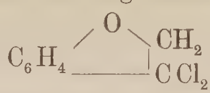
[2] Ann. 301, 344.

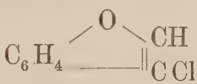
und:

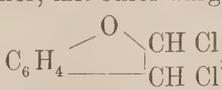
$$2C_6H_4<{}^{O}_{CO}>CH-COOC_2H_5+2KOH$$

$$=2C_6H_4<{}^{O}_{CO}>CH_2+2C_2H_5OK+CO_2.$$

Während ich noch mit der Herstellung des Cumaranoncarbonsäureester beschäftigt war, veröffentlichte Friedländer[1] diese Darstellungsmethode. Er liess auf die Lösung des neutralen Esters in Benzol ein Molekül Natrium einwirken. Durch späteres Zersetzen mit Wasser und Übertreiben der wässrigen Lösung mit Wasserdampf erhielt er den bei 67 ° C. schmelzenden Carbonsäureester des Cumaranons, aus dem dann leicht das Cumaranon gewonnen wurde. Diese Darstellungsweise giebt gute Resultate.

Wie in den Ketonen das Sauerstoffatom der CO-Gruppe leicht durch Chlor ersetzt werden kann, so musste sich auch der Sauerstoff der CO-Gruppe im Cumaranon durch 2Cl vertreten lassen. Es lag alsdann nahe, aus diesem Cumaranondichlorid  durch Salzsäure-Abspaltung zu dem bisher noch unbekannten β-Chlorcumaron



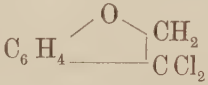
zu gelangen. Von den Chlorcumaronen ist schon lange bekannt das von Krämer und Spilker[2] durch Sättigen von Cumaron, gelöst in Äther, mit Chlor dargestellte symmetrische Cumarondichlorid  , ein Additionsprodukt des Cumarons. Aus diesem haben dann Krämer und Spilker[2] durch Behandeln mit alkoholischem Kali

[1] Ber. XXXII, 1867.

[2] Ber. XXIII, 80.

ein Chlorcumaron gewonnen, in dem die Stellung des Cl-Atoms aber nicht ermittelt ist.

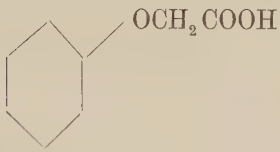
Durch Behandeln des Cumaranons mit Phosphorpentachlorid erhielt ich das Cumaranondichlorid



als hellgelbes Öl. Aus diesem konnte ich durch alkoholisches Kali keine vollständige Salzsäureabspaltung erlangen. Ich erhielt einen Körper, dessen Chlorgehalt zwischen demjenigen des Dichlorids und des β-Chlorcumarons lag. Nun versuchte ich zunächst durch Kochen, später auch durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre des Dichlorids mit Pyridin die Salzsäureabspaltung zu erreichen. Bei der darauf folgenden Vakuumdestillation erhielt ich einen Vorlauf und drei verschiedene Destillate, deren Chlorgehalte aber auch mit demjenigen des β-Chlorcumarons sehr differierten.

Experimenteller Teil.

Phenoxylessigsäure.



Die Säure wurde dargestellt nach den Angaben von Heintz[1] durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenol und Monochloressigsäure.

95 g festes Phenol wurden in einer grossen Porzellanschale mit 95 g Monochloressigsäure und wenig Wasser gut gemischt. Zu dem Gemisch liess man nun in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren eine Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in ebensoviel Wasser hinzufliessen. Hierdurch fand eine lebhafte Reaktion statt, die Flüssigkeit schäumte auf und erwärmte sich. Um die Ausbeute zu vergrössern, erhitzte man die Mischung noch einige Zeit auf freier Flamme. Sobald sich hierbei auf der Oberfläche Krystalle zu bilden anfingen, wurde die Erwärmung unterbrochen und das Gemisch erkalten gelassen. Es erstarrte vollständig zu einem festen weissen Kuchen, der zum grössten Teil aus phenoxylessigsaurem Natron bestand. Um nun aus dem Natriumsalz die freie Säure zu erhalten, löste man den Kuchen in viel Wasser

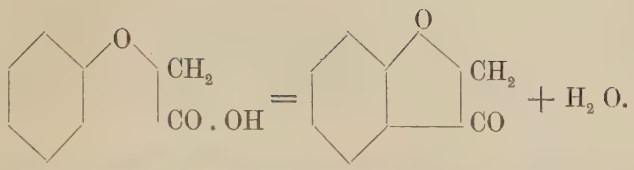
[1] Heintz, Jahresberichte 1859, S. 364.

auf und setzte Salzsäure im Überschuss zu der kalten Lösung hinzu. Es fielen weisse Krystalle von Phenoxylessigsäure aus, die abgesaugt und durch Auswaschen von der anhaftenden Salzsäure befreit wurden. Da die Krystalle meistens durch etwas Phenol noch verunreinigt sind, löste man sie zur Entfernung desselben in einer Natriumcarbonatlösung auf und schüttelte die Lösung alsdann mit Äther aus. Das Phenol ging in die ätherische Lösung, diese wurde von der wässrigen Sodalösung im Scheidetrichter getrennt. Aus der Sodalösung fiel durch Salzsäure die Phenoxylessigsäure in weissen Krystallen wieder aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und umkrystallisiert. Dies geschah durch Lösen der Säure in heissem Wasser und langsames Erkaltenlassen der heissen Lösung. Hierbei krystallisierte sie in langen weissen Nadeln. Da die Säure mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, kann man sie auch durch Behandeln mit Wasserdämpfen vom Phenol befreien. In Äther, Alkohol und Benzol ist sie löslich, sowie in heissem Wasser. Schmelzpunkt 96 ° C. Ausbeute 80 — 100 g.

Da die Phenoxylessigsäure bei der nachfolgenden Verarbeitung auf Cumaranon vollständig trocken sein musste, wurde sie nach dem Absaugen in dünnen Schichten auf Thonteller ausgebreitet und unter diese kleine Flammen in ziemlicher Entfernung, um ein Schmelzen der Säure zu vermeiden, gestellt. Nachdem die Säure so einen Tag lang behandelt wurde, war sie vollständig trocken.

Cumaranon.

Das schon auf anderm Wege von Friedländer und Neudörffer dargestellte Keton (s. Einl.) lässt sich aus Phenoxyessigsäure durch Wasser entziehende Mittel gewinnen, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Als bestes wasserentziehendes Mittel eignet sich Phosphorpentoxyd, das man auf die in Benzol gelöste Säure einwirken lässt. Die Ausbeuten an Keton sind freilich gering, doch giebt das im Nachfolgenden beschriebene Verfahren noch relativ die besten Ergebnisse. Andere Lösungsmittel, wie Ligroin, sind, wie besondere Versuche ergaben, nicht mit gleichem Erfolge wie Benzol zu verwenden, auch ist es nicht zweckmässig, grössere Mengen an Säure auf einmal zu nehmen.

Das Verfahren ist folgendes:

Es wurden je 5 g der getrockneten und gepulverten Phenoxylessigsäure in einem vollkommen trockenen Erlenmeyer mit 8 g Phosphorsäureanhydrid innig gemischt, zu dem Gemisch 15 g wasserfreies Benzol hinzugefügt und die Mischung noch einmal tüchtig durchgeschüttelt. Alsdann wurde am Rückflusskühler auf kochendem Wasserbade so lange erhitzt, bis die anfangs weisse Masse sich rosa, später dunkelrot färbte. Nach Verlauf von zehn Minuten wurde der Kolben entfernt und nach dem Erkalten der Inhalt mit Wasser verdünnt. Nach der Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentoxyds gingen das gebildete Cumaranon und unveränderte Phenoxyessigsäure in die Benzolschicht, die im Scheidetrichter abgehoben und danach destilliert wurde. Da die Ausbeute an Cumaranon sehr gering war, musste der angegebene Versuch sehr oft wiederholt werden. Die jedesmal erhaltenen Benzollösungen wurden gesammelt und gemeinsam weiter verarbeitet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand wurde nun der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei das Cumaranon überging. Ein Teil davon schied sich schon

im Kühler, ein anderer Teil erst in der Vorlage als weisse, krystallinische Masse ab; etwas blieb im Destillat gelöst. Das sich im Kühler abscheidende Cumaranon wurde allmählich durch die Wasserdämpfe in der Vorlage übergerissen.

Da nach den Angaben von Friedländer und Neudörffer das Cumaranon beim Kochen mit Fehling'scher Lösung Rotfärbung giebt, so konnte man den Endpunkt des Übergehens leicht erkennen, wenn man einige Tropfen des aus dem Kühler herausfliessenden, kondensierten Wasserdampfes mit etwas Fehling'scher Lösung kochte. Trat hierbei eine starke Reduktion und Rotfärbung ein, so war dies ein Zeichen, dass noch Cumaranon mit den Wasserdämpfen überging.

Es wurde nun der Kolbeninhalt so lange mit Wasserdämpfen behandelt, bis eine genommene Probe keine wesentliche Veränderung der blauen Fehling'schen Lösung erkennen liess. Beim Erkalten schied sich im Kolben neben einem rotbraunen, in heissem Wasser nicht löslichen Farbstoffe noch sehr viel unzersetzte Phenoxylessigsäure aus. Diese wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt, getrocknet und wieder auf Cumaranon verarbeitet.

Der Inhalt der Vorlage wurde nun mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert, der Äther abgehoben, der grösste Teil abdestilliert und der Rest in einer Krystallisationsschale verdunstet. Als Rückstand blieb fast reines Cumaranon. Es war etwas gelblich gefärbt und wurde deshalb zur Reinigung noch einmal der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Cumaranon setzte sich alsdann teils im Kühler, teils in der Vorlage in weissen Krystallen ab. Diese wurden, als man durch Proben mit Fehling'scher Lösung ermittelt hatte, dass alles Cumaranon übergetrieben war, abfiltriert und auf Thontellern im Exsikkator getrocknet. Das Filtrat wurde noch ausgeäthert und der Äther verdunstet. Hierdurch erhielt ich noch etwas Cumaranon, welches vorher im Destillat

noch gelöst war. Das erhaltene Cumaranon wurde in einem Fläschchen unter Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt, da es sich an der Luft bald zersetzte unter Rotfärbung.

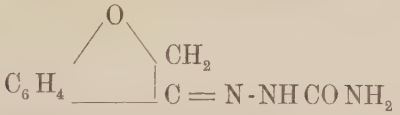
Das Cumaranon bildet eine weisse krystallinische Masse; es ist löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und erteilt denselben einen süsslichen Geruch. Schmelzpunkt 101 ° C.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,64 %	71,32 %
H = 4,48 %	4,35 %

Da die Ausbeute bei obiger Darstellung sehr gering ist, musste die Kondensation sehr oft wiederholt werden. Aus 100 g Phenoxylessigsäure erhält man im günstigsten Fall 8 g Cumaranon.

Semicarbazon des Cumaranons.

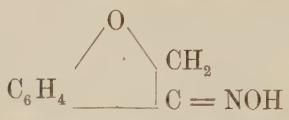


Gleiche Moleküle Cumaranon und salzsaures Semicarbazid wurden in wenig Alkohol gelöst, die Flüssigkeit mit einer Lösung von essigsaurem Natrium in wenig Wasser versetzt und die Mischung längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde noch etwas Wasser hinzugefügt und die Lösung erkalten gelassen. Hierbei schied sich das Semicarbazon in gelben Flocken ab. Dasselbe wurde abfiltriert und mehrere Male umkrystallisiert. Dies geschah aus einer heissen alkoholischen Lösung teils durch Erkaltenlassen, teils durch Wasserzusatz. Dadurch erhielt man eine gelblichweisse-krystallinische Masse. Das Semicarbazon schmilzt bei 231 ° C., ist in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht in heissem Alkohol.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,99 %	21,83 %

Oxim des Cumaranons.



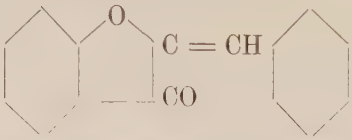
Berechnete Mengen gleicher Moleküle Cumaranon und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Soda und etwas Wasser einige Zeit gekocht. Aus der heiss mit etwas Wasser versetzten erkaltenden Lösung schied sich das Oxim gelblich-krystallinisch ab. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und in besseren Krystallen erhalten durch Zusatz von Wasser zur heissen alkoholischen Lösung. Das Oxim schmilzt bei 159° C. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, löslich in heissem Alkohol und Äther.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,39 %	9,46 %

Ein Versuch, statt Soda die berechnete Menge Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat anzuwenden, misslang, da das Cumaranon dadurch unter Rotfärbung zersetzt wurde.

Benzalcumaranon.



Gleiche Moleküle Cumaranon und Benzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und in einem Kolben längere Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Aus der mit Wasser versetzten und erkalteten alkoholischen Lösung schied sich das Benzal-

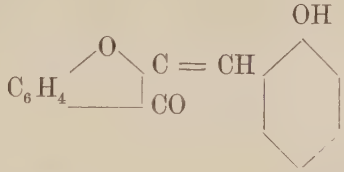
cumaranon in gelblich weissen Krystallen aus. Diese wurden abgesaugt, ausgewaschen und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 108° C. Es ist in heissem Alkohol und Äther löslich, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,08 %	80,89 %
H = 4,50 %	4,42 %

Ein Versuch, vom Benzalcumaranon das Oxim herzustellen, misslang. Es wurde das Benzalcumaranon immer zurückgewonnen.

o-Oxybenzalcumaranon.



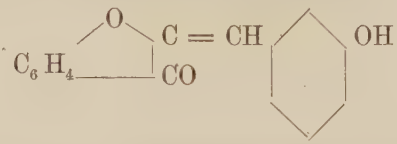
Molekulare Mengen Salicylaldehyd und Cumaranon wurden in alkoholischer Lösung mit etwas konzentrierter Salzsäure gekocht. Die heisse Lösung wurde alsdann mit Wasser versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Die sich dadurch abscheidende Oxybenzalverbindung wurde abgesaugt und alsdann mehrmals aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz umkrystallisiert. Das so erhaltene o-Oxybenzalcumaranon war gelblich gefärbt. Es ist ein beizenfärbender Farbstoff und löst sich in Alkalien mit intensiv roter Farbe auf; durch Säuren wird es aus der alkalischen Lösung wieder gelb ausgefällt. Beim Erhitzen auf 208° C. fängt es unter Schmelzen an, sich zu zersetzen und zu verflüchtigen.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,63 %	75,38 %
H = 4,20 %	3,96 %

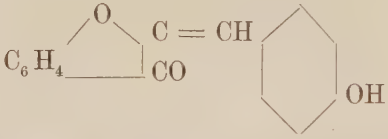
Es ist löslich in Äther und heissem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser.

m-Oxybenzalcumaranon.



Ein Versuch, m-Oxybenzaldehyd mit Cumaranon zu kondensieren, ergab als Endprodukt eine braune, zähe Masse, die durch Umkrystallisieren nicht krystallinisch zu bekommen war.

p-Oxybenzalcumaranon.

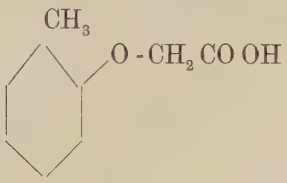


Es wurde analog dem o-Oxybenzalcumaranon durch Erhitzen von molekularen Mengen p-Oxybenzaldehyd und Cumaranon in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure gewonnen. Umkrystallisiert wurde es aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz. In Alkalien löst es sich ebenfalls rot auf und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Seine alkalische Lösung färbt Beizen ebenfalls an und zwar etwas intensiver wie die o-Verbindung. Es ist ein grünlichgelber krystallisierter Körper, der beim Erhitzen auf 242° C. sich unter teilweisem Schmelzen zersetzt. Er löst sich in Äther und heissem Alkohol.

Die Analyse ergab:

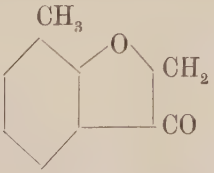
Berechnet:	Gefunden:
C = 75,63 %	75,45 %
H = 4,20 %	4,21 %

o-Kresoxylessigsäure.



Dieselbe wurde nach der von Oglialoro und Cannone[1] angegebenen Vorschrift dargestellt. 108 g krystallisiertes o-Kresol wurden in einer Porzellanschale mit 94,5 g Monochloressigsäure und wenig Wasser vermischt. Zu dem Gemisch wurde alsdann eine Lösung von 80 g Ätznatron in ebensoviel Wasser hinzugefügt. Hierbei fand eine lebhafte Reaktion statt, die Masse schäumte auf und wurde allmählich fest. Aus der Lösung dieses Natriumsalzes der o-Kresoxylessigsäure in Wasser wurde durch Salzsäure die freie Säure ausgefällt. Sie wurde abgesaugt, zur Entfernung überschüssigen Kresols in Sodalösung gelöst und diese mit Äther ausgeschüttelt. Durch Salzsäure fiel dann aus der ausgeätherten Sodalösung die o-Kresoxylessigsäure rein wieder aus. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bildet sie weisse Nadeln, die bei 151° C. schmelzen. Sie ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

6-Methylcumaranon.



Dies Keton wurde gewonnen durch Kondensation der o-Kresoxylessigsäure mittels Phosphorsäureanhydrid in

[1] Ber. XXII, Ref. S. 329.

Benzollösung. Zu diesem Zwecke wurde die o-Kresoxylessigsäure erst auf Thontellern, die durch kleine Flammen erwärmt wurden, völlig getrocknet. Alsdann wurden je 5 g der trocknen und gepulverten Säure mit 8 g Phosphorsäureanhydrid und 15 g Benzol in einem trocknen Erlenmeyer gut gemischt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zehn Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde zu dem roten Kolbeninhalt Wasser hinzugefügt und die wässrige Flüssigkeit von der Benzollösung im Scheidetrichter getrennt. Das Benzol wurde alsdann abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Hierbei ging das erhaltene 6-Methylcumaranon über und schied sich teils im Kühler, teils in der Vorlage in gelblichweissen Krystallen ab. Der Körper wurde abfiltriert und das Filtrat zur Abscheidung gelösten Methylcumaranons ausgesalzen.

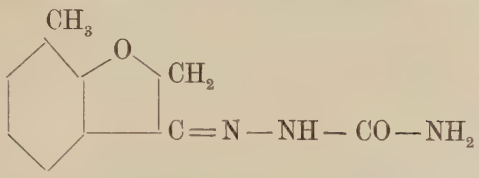
Zur vollständigen Reinigung wurde das gesammte erhaltene 6-Methylcumaranon nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben. Hierdurch wurde es in Form von weissen Nädelchen, die sich an der Luft bald durch Zersetzung rot färben, erhalten.

Es schmilzt bei 102° C. und wird am besten unter Kohlensäure aufbewahrt; löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sowie in heissem Wasser. Auch in kaltem Wasser ist es in geringen Spuren löslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und giebt mit Fehling'scher Lösung beim Erwärmen eine ebensolche rote Verbindung wie das Cumaranon selbst.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	72,63 %
H = 5,41 %	5,04 %

Das Semicarbazon des 6-Methylcumaranons

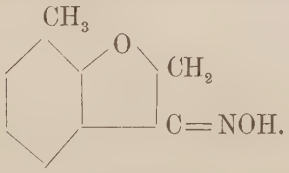


wurde gewonnen durch Erhitzen der alkoholischen Lösung von 6-Methylcumaranon mit einem Überschuss von salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natrium mit etwas Wasser. Nachdem einige Zeit erwärmt war, wurde zu der heissen Lösung Wasser zugesetzt, wonach sich beim Erkalten das Semicarbazon gelblichweiss abschied. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser wurde es gereinigt. Schmelzpunkt 229 ° C. Es löst sich leicht in heissem Alkohol auf.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,39 %	20,32 %.

Oxim des 6-Methylcumaranons

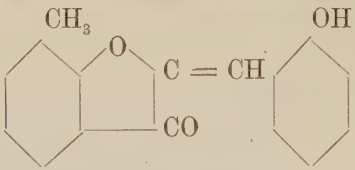


Durch Kochen von 6-Methylcumaranon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in schwach verdünntem Alkohol bildet sich leicht das Oxim. Umkrystallisiert wurde es aus heissem verdünnten Alkohol. Es schmilzt bei 148 ° C. und ist löslich in Äther, Benzol und heissem Alkohol.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,59 %	8,48 %.

1-o-Oxybenzal-6-Methylcumaranon.

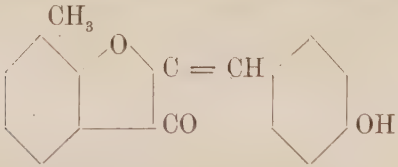


Molekulare Mengen 6-Methylcumaranon und o-Oxybenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit gekocht. Durch Wasserzusatz zu der heissen Lösung fällt die Benzalverbindung aus. Sie wird durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt. In Alkalien löst sie sich mit intensiv roter Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Sie krystallisiert in gelben Nadeln, die beim Erhitzen auf 196° C. sich zersetzen und verflüchtigen.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19 %	76,01 %
H = 4,76 %	4,68 %.

1-p-Oxybenzal-6-Methylcumaranon.

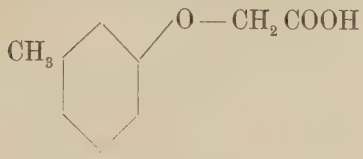


Analog der o-Oxybenzalverbindung aus 6-Methylcumaranon und p-Oxybenzaldehyd dargestellt. Der Farbstoff wurde umkrystallisiert aus heissem Alkohol. In Alkalien löst es sich mit intensiv roter Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Gelbliche Krystallblättchen, die beim Erhitzen auf 210° bis 215° C. sich zersetzen.

Die Analyse ergab:

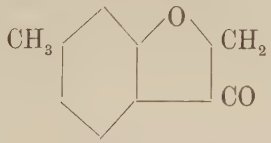
Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19 %	76,23 %
H = 4,76 %	4,63 %.

m-Kresoxylessigsäure.



Diese Säure wurde in eben derselben Weise dargestellt, wie es für die o-Verbindung angegeben ist. Sie bildet weisse glänzende Nadeln, die bei 98° C. schmelzen. In Äther, Alkohol, Benzol und heissem Wasser ist sie löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nicht.

5-Methylcumaranon.



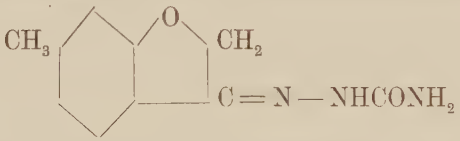
Die Gewinnung dieses Ketons ist ganz genau dieselbe, wie die der schon angeführten Ketone. Bei der Destillation des Benzolauszugs mit Wasserdämpfen ging das 5-Methylcumaranon als braungelbes Öl über. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther alsdann abdestilliert und der Rückstand noch einmal mit Wasserdämpfen behandelt. Nach dem Ausziehen mit Äther hinterblieb das 5-Methylcumaranon als gelbes Öl. Bei der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 15 mm und 106° — 112° ging die Hauptmenge des 5-Methylcumaranons fast farblos über und kondensierte sich in der Vorlage zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, die, in eine Kältemischung gebracht, dickflüssig wurde, ohne zu erstarren. An der Luft färbt sich das 5-Methylcumaranon braun durch Zersetzungen, es musste deshalb unter Kohlensäure aufbewahrt werden. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung zeigte es dieselben Erscheinungen wie die Homologen. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol und Benzol.

Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Natronlauge verharzt es.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	72,79 %
H = 5,41 %	5,28 %.

Semicarbazon des 5-Methylcumaranons.

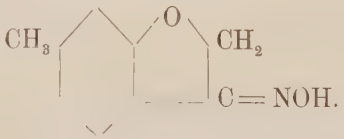


Darstellung wie beim Semicarbazon des 6-Methylcumaranons. Gelblich weisser Körper. Umkrystallisiert aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger löslich in Äther und kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 208 ° C.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,39 %	20,34 %.

Oxim des 5-Methylcumaranons.

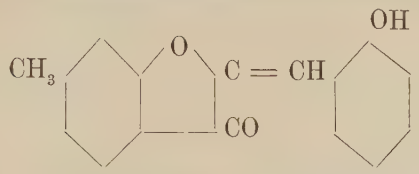


Analog wie das Oxim des 6-Methylcumaranons dargestellt. Umkrystallisiert aus wenig heissem Alkohol durch Erkaltenlassen. Gelber krystallinischer Körper, der bei 151 ° C. schmilzt.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,59 %	8,46 %.

1-o-Oxybenzal-5-Methylcumaranon.

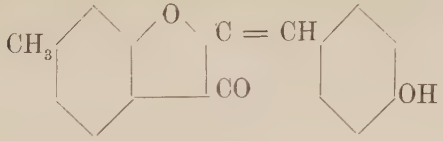


Dieser Farbstoff wurde ebenso wie die entsprechende 6-Methylcumaranonverbindung aus 5-Methylcumaranon, o-Oxybenzaldehyd und Salzsäure gewonnen. Gelbbraun, löst sich in Alkalien rot auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Es wird umkrystallisiert aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz. Beim Erhitzen auf 192° C. zersetzt es sich unter teilweisem Schmelzen.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19 %	75,93 %
H = 4,76 %	4,58 %.

1-p-Oxybenzal-5-Methylcumaranon.

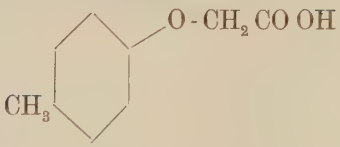


Ebenso wie die entsprechende p-Oxybenzalverbindung des 6-Methylcumaranons gewonnen. Umkrystallisiert aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz. Gelbbrauner Körper, der beim Erhitzen auf 212° C. sich zersetzt und verflüchtigt, fast ohne zu schmelzen. In Alkalien löst es sich ebenfalls mit intensiv roter Farbe auf. Löslich in heissem Alkohol und Äther.

Die Analyse ergab:

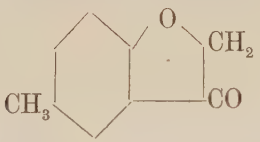
Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19 %	75,98 %
H = 4,76 %	4,83 %

p-Kresoxylessigsäure.



Die Darstellung geschah analog der Gewinnung von o-Kresoxylessigsäure aus p-Kresol, Monochloressigsäure und Ätznatron. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet sie weisse, glänzende Nadeln,[1] die bei 135° C. schmelzen. Sie ist löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sowie in heissem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

4-Methylcumaranon.



Es wurde gewonnen durch Behandeln von trockner p-Kresoxylessigsäure mit Phosphorpentoxyd bei Gegenwart von Benzol nach dem früher schon angegebenen Verfahren. Beim Destillieren des Benzolrückstandes mit Wasserdämpfen ging das Cumaranon als braungelbes Öl über. Das Destillat wurde ausgeäthert und das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 20 mm und einer Temperatur von 95°—102° ging das meiste 4-Methylcumaranon über. Hellgelbe Flüssigkeit, die in der Kältemischung dickflüssig wird, ohne zu erstarren. Das 4-Methylcumaranon giebt beim Kochen mit Fehling'scher Lösung dieselbe Rotfärbung wie das 6-Methylcumaranon. Es löst sich in Äther, Alkohol und Benzol. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. An der Luft zersetzt es sich

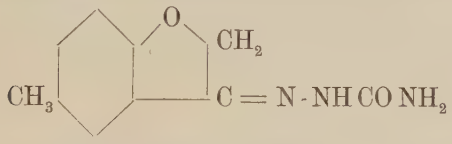
[1] Gabriel, Ber. XIV, 923.

nach einiger Zeit und musste deshalb in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	72,82 %
H = 5,41 %	5,25 %

Semicarbazon des 4-Methylcumaranons.

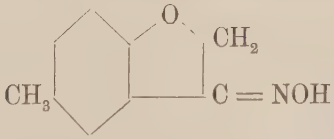


Die Darstellung geschah wie bei den vorhergehenden Semicarbazonen. Es wurde aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz umkrystallisiert. Es bildet gelbe, kleine Krystalle, die bei 181° C. schmelzen.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,49 %	20,23 %

Oxim des 4-Methylcumaranons.

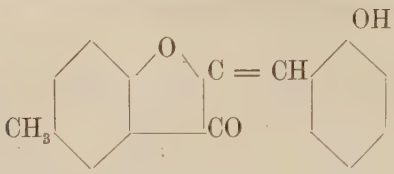


Gewonnen nach dem schon vorher angegebenen Verfahren zur Darstellung des Oxims des 6-Methylcumaranons. Gelber Körper, der bei 144° C. schmilzt. Er wurde umkrystallisiert aus heissem Alkohol.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,59 %	8,43 %

1-o-Oxybenzal-4-Methylcumaranon.

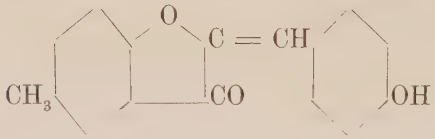


Die Darstellung geschah wie beim o-Oxybenzal-6-Methylcumaranon. Gelbbraune Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 210° C. zersetzen und verflüchtigen. In Alkalien lösen sie sich rot auf, durch Säuren wird die Oxybenzalverbindung wieder abgeschieden. Löslich in Äther und heissem Alkohol.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19 %	76,27 %
H = 4,76 %	4,69 %

p-Oxybenzal-4-Methylcumaranon.

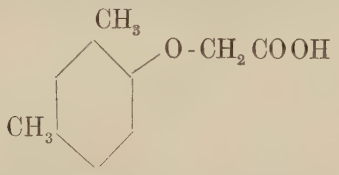


Dargestellt analog dem p-Oxybenzal-6-Methylcumaranon. Gelbbraune, krystallinische Masse, die sich in Alkalien intensiv rot auflöst, durch Säuren wieder ausfällt. Beim Erhitzen auf 163° C. zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

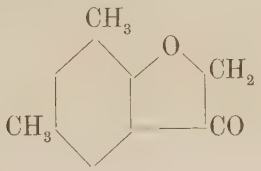
Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19 %	75,88 %
H = 4,76 %	4,91 %

m-Xylenoxylessigsäure.



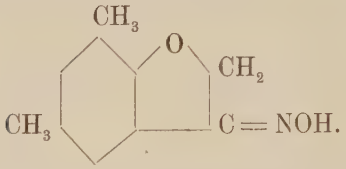
Die Gewinnung derselben erfolgte nach der bei der Phenoxylessigsäuredarstellung näher angegebenen Methode aus m-Xylenol, das durch Schmelzen von m-xylolsulfonsaurem Natrium mit Ätzkali dargestellt wurde. Die Säure bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 142 ° C. schmelzen. In Äther, Alkohol, Benzol und heissem Wasser ist sie löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

4-6-Dimethylcumaranon.



Es wurde erhalten durch Erhitzen von trockner m-Xylenoxylessigsäure mit Phosphorsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Benzol nach der bekannten Methode. Als der Rückstand, der nach Verdunsten des Benzols zurückblieb, mit Wasserdämpfen destilliert wurde, ging das Dimethylcumaranon als braungelbes Öl über. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl noch einmal mit Wasserdämpfen destillirt. Hierdurch wurde das Dimethylcumaranon als hellgelbes Öl erhalten. Mit Fehling'scher Lösung gekocht, giebt es ebenfalls Rotfärbung; es löst sich in Äther, Alkohol und Benzol und musste, da es sich an der Luft ebenfalls zersetzte, unter Kohlensäure aufbewahrt werden. Da die Ausbeute sehr gering war, wurde von der Vakuumdestillation Abstand genommen und das Cumaranon gleich in das zugehörige Oxim übergeführt.

Oxim des 4-6-Dimethylcumaranons.



Es wurde erhalten durch Erhitzen des gewonnenen Dimethylcumaranons mit salzsaurem Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in schwach verdünnter alkoholischer Lösung. Durch Wasserzusatz fiel es alsdann gelb aus. Es wurde umkrystallisiert aus heissem Alkohol. Schmelzpunkt: 148 ° C.

Die Analyse ergab:

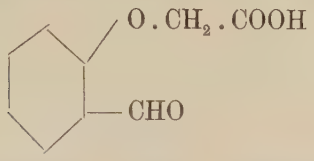
Berechnet:	Gefunden:
N = 7,91 %	7,68 %.

Darstellung des Cumaranons aus Salicyloxyessigsäure.

Da die Ausbeute von Cumaranon bei der Kondensation der zugehörigen Phenoxylessigsäure mittelst Phosphorsäureanhydrid gering war, wurde versucht, das Cumaranon aus der Salicyloxyessigsäure darzustellen. Zu diesem Zweck wurde zuerst Salicyloxyessigsäure dargestellt. Versuche, dieselbe aus Salicylsäure und Monochloressigsäure durch Einwirkung von Natronlauge herzustellen, misslangen, dagegen konnte man sie nach der Methode von Rössing[1] und der verbesserten Methode von Helbig[2] aus Salicylaldehyd gewinnen, indem man zunächst die o-Aldehydophenoxyessigsäure darstellte und diese dann oxydierte.

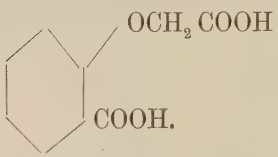
[1] Ber. XVII, 2995.
[2] Inaug.-Diss. Rostock 1899.

o-Aldehydophenoxyessigsäure



In einer Silberschale wurden zunächst 10 g Salicylaldehyd und 8 g Monochloressigsäure zum Schmelzen gebracht. Alsdann wurde die Lösung erkalten gelassen. Zu dieser erkalteten, braunen Flüssigkeit liess man nun aus einer Bürette in kleinen Portionen nach und nach 23 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,25 hinzufliessen. Während dessen wurde der Inhalt der Schale fortwährend mit einem Porzellanpistill umgerührt. Die Masse erwärmte sich nun und bildete allmählich einen gelbgrünlichen, wässrigen Brei. Die Silberschale wurde darauf in ein Wasserbad von 60° — 70° C. gebracht und unter Umrühren so lange auf demselben erhitzt, bis die Masse sich nur noch schwer durch das Pistill zerreiben lässt, wobei zu beachten war, dass die Temperatur des Wasserbades nicht über 70° C. gehen durfte. Jetzt wurden noch $1^1/_2$ g Monochloressigsäure und 6 ccm Natronlauge hinzugefügt und die Schale wieder auf dem Wasserbade bei 60° — 70° C. unter Umrühren so lange erhitzt, bis der Inhalt vollständig fest wurde. Hierauf wurde der Schaleninhalt in heissem Wasser aufgelöst, die Lösung erkalten gelassen und mit Salzsäure übersättigt, wobei die o-Aldehydophenoxyessigsäure in weissen glänzenden Schuppen ausfiel. Diese wurden abgesaugt und zur Entfernung von unzersetztem Salicylaldehyd mit Wasserdämpfen behandelt. Die so erhaltene reine Säure schmilzt bei 132° C. und bildet weisse Nadeln, die in Äther, Alkohol und heissem Wasser löslich sind. Sie reduziert Fehling'sche Lösung beim Kochen und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Salicyloxyessigsäure



Durch Oxydation der vorhergehenden Säure mit Kaliumpermanganat lässt sich nach Rössing's Angaben leicht obige Säure erhalten. In einem Kölbchen wurde die erhaltene o-Aldehydophenoxyessigsäure in Natronlauge gelöst, die Lösung schwach erwärmt und darauf Kaliumpermanganatlösung so lange hinzugefügt, bis diese noch rasch entfärbt wurde. War dies nicht mehr der Fall, so wurde der Inhalt des Kölbchens abfiltriert, um den entstandenen Braunstein zu entfernen, und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Dadurch fiel die Salicyloxyessigsäure als weisser Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Sie reduziert Fehling'sche Lösung nicht beim Kochen und ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol und heissem Wasser. Bei 186 ° C. schmilzt sie. Da sie bei der Weiterverarbeitung ganz trocken sein musste, wurde sie auf Thonplatten getrocknet.

Salicyloxyessigsäurediäthylester.

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_2\,COOC_2\,H_5 \\ COO\,C_2\,H_5 \end{cases}.$$

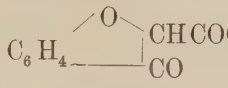
Die erhaltene Salicyloxyessigsäure wurde in der dreifachen Menge absoluten Alkohol aufgelöst, die Lösung etwas erwärmt und alsdann ganz trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem die alkoholische Lösung vollständig damit gesättigt war, wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und das sich ausscheidende Öl in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wurde nun getrocknet, der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl

im Vakuum destilliert. Hierbei ging bei einem Druck von 10 mm und 185° — 190° C. der Salicyloxyessigsäurediäthylester fast farblos über. Er bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl von eigentümlichem Geruch, welches löslich in Äther und Alkohol ist.

Die Kontrolanalyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,90 %	61,72 %
H = 6,35 %	6,38 %.

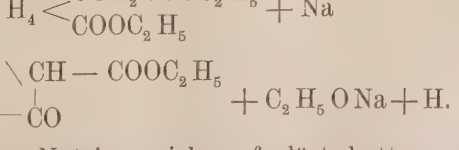
Cumaranoncarbonsäureäthylester.



Zuerst wurde versucht, den Salicyloxyessigsäurediäthylester mit Natrium in wasserfreiem Äther zu erhitzen. Dies gab kein Resultat. Auch ein Versuch, die Abspaltung in wasserfreiem Toluol vorzunehmen, hatte wenig Erfolg. Dagegen verlief die Reaktion gut in wasserfreiem Benzol.

Der erhaltene Diäthylester wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler in der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium in fein verteiltem Zustand in Drahtform versetzt. Zu dem Gemisch wurden einige Tropfen Alkohol hinzugefügt und dasselbe dann auf einem Wasserbade erhitzt. Hierbei entstand eine lebhafte Gasentwicklung; die Masse färbte sich bräunlich.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



Nachdem alles Natrium sich aufgelöst hatte, wurde der Inhalt des Kolbens erkalten gelassen und dann mit

schwach alkalischem Wasser ausgeschüttelt. Der Cumaranoncarbonsäureester befand sich in der wässrigen Lösung. Dieselbe wurde vom Benzol getrennt und aus ihr der Carbonsäureester mit Hülfe von Wasserdämpfen überdestilliert. Schon im Kühler setzten sich weisse Nadeln ab, die allmählich in die Vorlage übergerissen wurden. Das Destillat wurde ausgesalzen, abfiltriert und der Carbonsäureester mit Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 65 ° C.

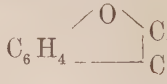
Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,08 %	63,92 %
H = 4,85 %	4,73 %.

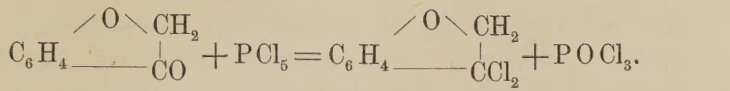
Der Cumaranoncarbonsäureester giebt, mit Fehling'scher Lösung gekocht, ebenfalls eine Rotfärbung, was wahrscheinlich durch vorherige Bildung von Cumaranon hervorgerufen wurde. Alle Versuche, aus dem Ester die freie Säure zu gewinnen, scheiterten, da beim Behandeln mit Alkalien immer Cumaranon erhalten wurde. Die Gewinnung des Cumaranons aus dem Cumaranoncarbonsäureester geschah durch Kochen desselben mit Alkalien und darauffolgende Destillation mit Wasserdämpfen. Dabei ging das Cumaranon mit den Wasserdämpfen über und schied sich dann in der Vorlage in weissen Nadeln ab, die den bekannten Schmelzpunkt von 101 ° C. hatten.

Cumaranon-β-Dichlorid.

Da das Cumaranon in β-Stellung eine CO-Gruppe hatte, so konnte das O derselben leicht durch 2 Cl ersetzt werden. Es entstand alsdann das β-Dichlorcumaranon



Erhalten durch Behandeln von Cumaranon mit Phosphorpentachlorid nach folgender Gleichung:

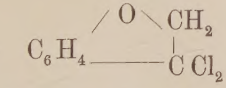


Ganz trocknes Cumaranon wurde in einem trocknen Kölbchen geschmolzen und darauf etwas mehr als die berechnete Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen dazugesetzt. Es trat nun eine lebhafte Reaktion ein, der Inhalt erstarrte öfters, wurde aber durch schwaches Erhitzen wieder verflüssigt. Sobald die Reaktion beendet war, liess man den Kolben erkalten und versetzte darauf den Inhalt vorsichtig mit Wasser. Hierdurch wurde das entstandene Phosphoroxychlorid gelöst, sowie überschüssiges Phosphorpentachlorid zerstört. Das Cumaranondichlorid schied sich dabei als braunes Öl ab. Dies wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abgehoben und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wurde darauf abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Die grösste Menge desselben ging bei einem Druck von 30 mm und einer Temperatur von 115° — 120° C. farblos über; ein Teil zersetzte sich aber beim Destillieren, und es entstanden Nebel von Salzsäure in der Vorlage. Das β-Dichlorcumaranon bildet ein hellgelbes Öl, das in der Kältemischung nicht fest wurde.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37,57 %	37,26 %.

Es wurde nun versucht, aus dem Dichlorid



ein Molekül Salzsäure abzuspalten, um das β-Monochlorcumaron zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Dichlorid in Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht und alsdann mit Wasser versetzt und erkalten gelassen. Hierbei schied

sich ein braunes Öl ab, welches aus fast unzersetztem Dichlorid bestand. Ein gleiches negatives Resultat hatte ein Versuch, die Abspaltung der Salzsäure durch Kochen mit Pyridin zu bewirken. Als letzter Versuch wurde das Dichlorid mit Pyridin einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120 ° C. erhitzt, der Inhalt des Rohrs alsdann mit Salzsäure und Wasser versetzt, das sich ausscheidende Öl ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Hierbei wurden drei verschiedene Destillate aufgefangen, deren Chlorgehalt mit demjenigen des Monochlorcumarons aber sehr differierte.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt. — Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. A. Michaelis und Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, auszusprechen.